

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-271878

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-271878 ]

出 願 人

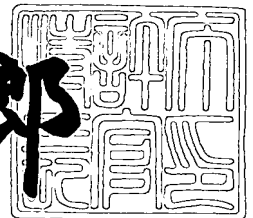
Applicant(s):

ブリヂストンスポーツ株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044777

【書類名】 特許願

【整理番号】 14308

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A63B 37/06

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

    【氏名】 大平 隆志

【特許出願人】

    【識別番号】 592014104

    【氏名又は名称】 ブリヂストンスポーツ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079304

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

    【識別番号】 100114513

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

    【識別番号】 100120721

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003207

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール用塗料組成物及びゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光硬化型官能基を骨格中に有する水性樹脂、光開始剤、及び架橋剤を含むゴルフボール用塗料組成物。

【請求項 2】 架橋剤が、カルボジイミド系架橋剤又はエチレンイミン系架橋剤であることを特徴とする請求項 1 記載のゴルフボール用塗料組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載のゴルフボール用塗料組成物の塗膜を表面に有するゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗装前の下地処理を必要とせず、ゴルフボールへの実用レベルの密着性を与える光硬化性のゴルフボール用塗料組成物、及び、該ゴルフボール用塗料組成物の塗膜を表面に有するゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の UV 硬化塗料は、ゴルフボールのカバーに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂などとは密着性に劣り、この UV 硬化塗料の硬化塗膜の塗装面は、これらアイオノマー樹脂やウレタン樹脂に対する接着力に問題があった。

UV 硬化塗料に対し、密着性改良剤としてカルボジイミドを添加する技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）が、なお塗料とゴルフボール塗装面との密着性には改良の余地が認められる。

また、UV 硬化塗料のゴルフボールへの密着力を向上すべく、イソシアネート系材料等、密着性改良が見込まれる材料とのブレンドも検討されているが、実用に耐えうる密着性が得られていないのが現状である。

さらに、従来の UV 硬化塗料を用いる方法では、下地の濡れ性を向上させるため、塗装面に何らかの表面処理が必要であり、塗装工程が煩雑であるという問題があった。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第 6 1 6 5 5 6 4 号明細書

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、塗装前の下地処理を必要とせず、アイオノマー樹脂やウレタン樹脂等のゴルフボールカバーへの十分な密着性を有し、且つ光硬化性を有するため、ゴルフボール製造工程における作業効率の向上が可能なゴルフボール用塗料組成物、及び、該ゴルフボール用塗料組成物を用いたゴルフボールを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討の結果、光硬化型の官能基を樹脂骨格中に有する水性樹脂と、光開始剤と、架橋剤とを含む特定の塗料組成物が、ゴルフボールのカバー表面への十分な塗装性を有し、ゴルフボールカバー表面と塗膜との密着性が良好であり、しかも該組成物は光硬化性を有するため、ゴルフボール製造時の塗装工程において、熱硬化に要する時間と比べ、塗膜の硬化時間が短縮可能であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】

すなわち本発明は、下記のゴルフボール用塗料組成物、及びゴルフボールを提供するものである。

請求項1：

光硬化型官能基を骨格中に有する水性樹脂、光開始剤、及び架橋剤を含むゴルフボール用塗料組成物。

請求項2：

架橋剤が、カルボジイミド系架橋剤又はエチレンイミン系架橋剤であることを特徴とする請求項1記載のゴルフボール用塗料組成物。

請求項3：

請求項1又は2記載のゴルフボール用塗料組成物の塗膜を表面に有するゴルフ

ボール。

【0007】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明における水性樹脂とは、水中に溶解あるいは分散可能な樹脂を意味する。水性樹脂は、水中での樹脂の安定化状態によって、水溶性樹脂と水分散樹脂とに分類されるが、本発明においては水分散樹脂が好適に用いられる。

水分散樹脂は、その粒径によって、コロイダルディスパージョン型（粒径0.005～0.05 $\mu$ m程度）、エマルジョン型（粒径0.05～0.5 $\mu$ m程度）に分類され、また、水への溶解機構の違いによって、アニオン型、カチオン型、ノニオン型に分類されるが、本発明において水分散樹脂を用いる場合には、これらの分類には特に制限されず、所望の水分散樹脂を用いることができる。

【0008】

水性樹脂のベースとなる樹脂としては、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられるが、本発明においては下地との密着性の観点から、ウレタン樹脂が好適に用いられる。

【0009】

本発明における水性樹脂は、樹脂骨格中に光硬化性官能基を有する。

ここでいう光硬化性官能基としては、光を照射することにより架橋反応を誘発する官能基であれば特に制限はなく、光の照射により反応を開始する基であっても良いし、光開始剤から発生する反応活性点と反応し得る官能基であってもよい。

光硬化性官能基として具体的には、例えば（メタ）アクリル基、シンナモイル基、アジド基等が挙げられるが、樹脂設計面での汎用性の観点から、中でも（メタ）アクリル基が好ましい。

【0010】

水性樹脂は、種々のベース樹脂に水可溶性基を導入することによって得ることができる。ベース樹脂に導入される水可溶性基としては、例えばカルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基、或いは、例えばアミノ基等の塩基性基が挙げられる。これらの水可溶性基は、塩形成能を有する他の基（原子を含む）と共に塩を形

成することにより、水中で安定化する。

本発明における水性樹脂に導入される水可溶性基としては、ゴルフボールのカバーに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂等との親和力、或いは塗膜の密着力の観点から、カルボキシル基が好適に用いられる。また、カルボキシル基に対して塩形成能を有する基としては、特に制限されるものではないが、乾燥硬化時の揮散性の観点からアンモニアが好適に用いられる。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明における、光硬化型官能基を骨格中に有する水性樹脂としては、市販品を用いることができ、例えばNeoRad NR-440（楠本化成（株）製）、スーパーフレックス R-5000（第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。これらは1種を単独で、或いは2種以上を併用することも可能である。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物に含まれる光開始剤としては、光の照射により架橋反応の誘発が可能な化合物であれば特に制限はなく、公知のものを使用することができるが、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、フェニルアセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4-ジメトキシベンゾフェノン、及び4, 4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス（4-ジアルキルアミノフェニル）ケトン、ベンジル及びベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、ベンゾイル及びベンゾインブチルメチルケタール等のベンゾイン誘導体、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2, 4-ジエチルチオキサントン及び2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体、フルオレン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド誘導体、過酸化ベンゾイ

ル、 $\alpha$ -ブチルペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド等の有機過酸化物、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスブチロニトリル、アゾビス-（2，4-ジメチル）バレロニトリル、アゾビス-（2-アミノプロパン）ハイドロクロライドのような有機アゾ化合物等が挙げられる。これらは1種単独で、或いは2種以上を併用して用いてもよい。

## 【0013】

本発明における光開始剤の添加量は、水性樹脂固形分100重量部に対し、通常0.5重量部以上、好ましくは1.0重量部以上、上限として通常5重量部以下、好ましくは2.5重量部以下である。光開始剤の添加量が多すぎると黄変等の原因となる場合があり、光開始剤の添加量が少なすぎると未硬化となる場合がある。

## 【0014】

本発明のゴルフボール用塗料組成物に含まれる光開始剤としては、市販品を用いることができ、例えばIrgacure 184（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）、Irgacure 2959（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）等が挙げられるが、中でもIrgacure 184は黄変も少なく好適に用いられる。

## 【0015】

本発明のゴルフボール用塗料組成物に含まれる架橋剤としては、例えばカルボジイミド系架橋剤、エチレンイミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤等が挙げられるが、中でもカルボジイミド系架橋剤、又はエチレンイミン系架橋剤が好適に用いられる。

カルボジイミド系架橋剤としては、N，N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-（3'-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド等が挙げられる。

エチレンイミン系架橋剤としては、例えば2，2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス（3-（1-アジリジニル）プロピオネート）、ジフェニルメタン-ビス-4，4'-N，N'-ジエチレンウレア等が挙げられ、中でも2，2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス（3-（1-アジリジニル）プロピ



オネート) が本発明において好適に用いられる。

【 0 0 1 6 】

本発明に用いる架橋剤としては市販品を用いることができ、例えば、カルボジライト V-02-L2 (日清紡 (株) 製)、ケミタイト PZ-33 ( (株) 日本触媒製)、ケミタイト DZ-22F ( (株) 日本触媒製) 等が挙げられるが、中でもカルボジライト V-02-L2、ケミタイト PZ-33 が好適に用いられる。

【 0 0 1 7 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物には、上記の水性樹脂、光開始剤、架橋剤に加え、希釈剤、レベリング剤、消泡剤、チキソトロピー付与剤、表面改質剤、着色剤、紫外線防止剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物を、ゴルフボールに塗装する方法については特に制限はないが、作業性或いは均質な塗装、均一な塗装厚みを実現する観点から、溶媒に溶解させた状態として、或いは、溶媒に分散させた状態としてゴルフボールに塗装するのが望ましい。

ここで言う溶媒としては、水を使用することが最も好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の溶媒成分、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール等を含んでいても良い。

【 0 0 1 9 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物をゴルフボールに塗装する際の、塗料組成物の粘度としては通常 10 c p s 以上、好ましくは 20 c p s 以上、上限として通常 50 c p s 以下、好ましくは 40 c p s 以下である。粘度が大きすぎると、塗装時の微粒化が悪くなる場合があり、粘度が小さすぎると、塗装後に液ダレし易くなる場合がある。本発明のゴルフボール用塗料組成物中の、水性樹脂の含有量は、粘度が上記範囲となる様、適宜調製される。また、塗装時にはエアガン塗装法や静電塗装法等、所望の方法を用いることができる。尚、塗装する際の粘度としては、F o r d C u p # 4 にて 5 ~ 2 2 秒、好ましくは 10 ~ 1 8 秒とな

るように調整しても良い。

【 0 0 2 0 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物は光により硬化されるが、本発明に使用される光としては、例えば赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の電離放射線が挙げられる。中でも硬化性に優れる紫外線、電子線が好適に用いられる。

【 0 0 2 1 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物を塗装するゴルフボールの表面層の素材に特に制限はなく、例えばアイオノマー樹脂やウレタン樹脂、硬質ゴム等を主成分とする表面層の何れにも良好に適用し得るが、特にアイオノマー樹脂、或いはウレタン樹脂を主成分とする層が塗装面となる場合に優れた密着性を示すため好適である。

【 0 0 2 2 】

本発明のゴルフボール用塗料組成物は、塗装前にゴルフボール表面の表面処理を行わなくても実用レベルの塗装性を有し、塗料硬化後の、ゴルフボール塗料塗装面との接着性にも優れるが、ゴルフボール表面の表面処理を特に制限するものではない。ゴルフボール表面の表面処理を行う際には公知の方法を用いることができ、例えば酸化、塩素化等による表面活性化やコロナ放電処理、サンドブラスト法等による表面の粗面化を行っても良い。

【 0 0 2 3 】

尚、本発明のゴルフボール用塗料組成物をゴルフボールに塗装する場合、その塗膜厚さは5～30  $\mu$ mが好ましい。また、この塗膜上に更に公知の塗料を重ねて塗装することも可能である。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【 0 0 2 5 】

【実施例1～7、比較例1，2】

表 1 に示す塗料配合（成分の配合量は全て重量部）にてゴルフボール用塗料組成物を作成し、ゴルフボールカバー表面（ハイミラン 1 6 0 5 / ハイミラン 1 7 0 6 = 5 0 / 5 0 （三井・デュポンポリケミカル社製、アイオノマー樹脂）を主成分として含むゴルフボールカバー層の表面）に、下地処理は行わずに 1 5  $\mu$  m の厚さに塗装した。5 5  $^{\circ}$  C で 5 分間乾燥後、高圧水銀灯を用いて光照射し、ゴルフボール用塗料組成物を硬化させた。光照射については、8 0 W / c m、照射距離 1 0 c m、コンベアースピード 6 m / m i n にてボールを回転させながら全面照射を行った。

上記ゴルフボール表面塗装面の、磨耗試験の結果を表 1 に併記した。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

成分(重量部)		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
水性樹脂	NeoRad NR-440	100	100			100	100	100	100	
	スーパーフレックス R-5000			100	100					
架橋剤	カルボジライト V-02-L2	10	10	10	10	5				
	ケミイト PZ-33						10			
	エポクロス WS-500							10		
光開始剤	Irgacure 184	0.8	1.2	1.5	3	0.8	0.8	0.8	0.8	
水		30	30	30	30	30	30	30	30	
溶剤型UV硬化塗料										100
評価	塗装性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	砂磨耗試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×
	砂水磨耗試験	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×

【 0 0 2 7 】

NeoRad NR-440

水性UV/E B硬化型脂肪族ウレタンディスパージョン。固形分 4 0 %、粘度 9 0 ~ 1 2 0 c p s ( 2 5  $^{\circ}$  C )、ウレタンアクリルオリゴマー。楠本化成（株）製。

スーパーフレックス R-5000

反応性二重結合を有する水性ウレタンエマルジョン。固形分 4 0 %。第一工業製薬（株）製。

カルボジライト V-02-L2

ポリカルボジイミド架橋剤。固形分 4 0 %、カルボジイミド当量 6 0 1（樹脂分対比）。日清紡（株）製。

ケミタイト PZ-33

エチレンイミン系架橋剤。固形分 9 9 %以上。（株）日本触媒製。

エポクロス WS-500

オキサゾリン系架橋剤。固形分 4 0 %。（株）日本触媒製。

Irgacure 184

光開始剤。チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製

溶剤型UV硬化塗料

UV硬化型クリアー塗料。製品名ダブコビームNO. 900クリアー（大信ペイント（株）製）を、専用の速乾性シンナーを用いて、Ford Cup #4にて10秒と計測される粘度に調製して用いた。

【0028】

塗装性

○：ハジキは観察されなかった。 ×：ハジキが観察された。

砂磨耗試験

内容量 4 Lの磁性ボールミルに、塗装ゴルフボール 15個と、研削材（昭和電工（株）製、ショーレルナゲットSN、サイズ 5S）を 1.5 L入れ、60 rpmで2時間ミキシングし、磨耗による表面状態を目視により評価した。

◎：剥離なし、○：ディンプルの土手部にわずかに剥離、△：ディンプルの土手部に剥離が多い、×：全面的に剥離。

砂水磨耗試験

上記した砂磨耗試験において、研削材に、さらに水を 1.5 L加えた以外は同様にしてミキシングを行い、同様に評価した。

◎：剥離なし、○：ディンプルの土手部にわずかに剥離、×：全面的に剥離。

【0029】

【発明の効果】

本発明のゴルフボール用塗料組成物は、ゴルフボールに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂などの成型体に対しても良好な密着性を有するため、塗装前の下地処理を必要とせず、硬化塗膜は塗装面に対して十分な接着性を有する。しかも本発明のゴルフボール用塗料組成物は光硬化性を有するので、ゴルフボール製造工程における作業効率の向上が可能である。

該ゴルフボール用塗料組成物を用いてなるゴルフボールは、塗膜の磨耗耐久性に優れるゴルフボールである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 光硬化型官能基を骨格中に有する水性樹脂、光開始剤、及び架橋剤を含むゴルフボール用塗料組成物。

【効果】 本発明のゴルフボール用塗料組成物は、ゴルフボールに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂などの成型体に対しても良好な密着性を有するため、塗装前の下地処理を必要とせず、硬化塗膜は塗装面に対して十分な接着性を有する。しかも本発明のゴルフボール用塗料組成物は光硬化性を有するので、ゴルフボール製造工程における作業効率の向上が可能である。

該ゴルフボール用塗料組成物を用いてなるゴルフボールは、塗膜の磨耗耐久性に優れるゴルフボールである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 2 0 1 4 1 0 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 4 月 1 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都品川区南大井 6 丁目 2 2 番 7 号  
氏 名 ブリヂストンスポーツ株式会社